

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 524 341

6

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 05701**

---

(54) Catalyseur de dimérisation et/ou de codimérisation de dérivés acryliques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). B 01 J 31/24.

(22) Date de dépôt..... 31 mars 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 7-10-1983.

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) - Etablissement public doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière. — FR.

(72) Invention de : Igor Boris Michel Tkatchenko, Denis Neibecker et Pierre Grenouillet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Michel Laurent,  
20, rue Louis-Chirpaz, BP 32, 69130 Lyon Ecully.

---

- 1 -

CATALYSEUR DE DIMERISATION ET/OU DE CODIMERISATION DE DERIVES ACRYLIQUES.

L'invention concerne un nouveau type de catalyseur pour les réactions de dimérisation et/ou de codimérisation de dérivés acryliques, seuls ou en mélange avec d'autres composés à double fonction, tels que les diènes 1-3.

Il est déjà connu de dimériser l'acrylate de méthyle en utilisant comme catalyseurs des composés de palladium du type  $(RCN)_2 Cl_2$  dans lequel R = Me ou Ph (H. Pracejus et al, Tetrahedron Lett. 1979 p. 343 ; Z. Chem. 1980, 20, (1) 24), éventuellement additionnés de sels d'argent. Malheureusement, ces réactions sont coûteuses sur le plan industriel et ont des performances limitées.

Dans le brevet français publié sous le n° 2 079 319, on a proposé de codimériser un composé ayant un groupe vinyl terminal (acrylate de méthyle) et un composé diénique conjugué (butadiène) en utilisant comme catalyseur un composé obtenu en faisant réagir un composé de palladium (chlorure de palladium), un composé ayant un anion complexe fluoré et un composé phosphoreux (phosphine, phosphite). On augmente le rendement en employant le cation argent en association avec des anions complexes. Toutefois, là également, la réaction est coûteuse sur le plan industriel et est d'une sélectivité limitée.

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise des catalyseurs de dimérisation et/ou de codimérisation de dérivés acryliques qui soient exploitables industriellement et conduisent à des rendements et sélectivités satisfaisants.

Ces catalyseurs de dimérisation et/ou de codimérisation des dérivés acryliques, se caractérisent en ce qu'ils sont constitués par un complexe allylique cationique du palladium modifié par l'adjonction d'une phosphine.

Avantageusement :

- 2 -

- les dérivés acryliques dimérisés ou codimérisés répondent à la formule générale : R~~CH~~CX dans laquelle :

X désigne -00Me, -CN, -0NH<sub>2</sub>, -0OH ;

5 R = H, méthyl, éthyl, phényl, méthyl-2, méthyl-3 ;

- les dérivés acryliques sont couplés avec des hydrocarbures insaturés, tels que des diènes - 1,3 de formule :

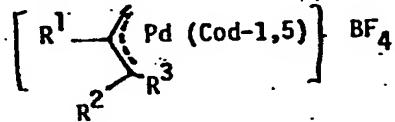


10 avec R = H, méthyl-1, éthyl-1, phényl-1, méthyl-2,

dans le but d'obtenir des composés linéaires portant une fonction terminale ;

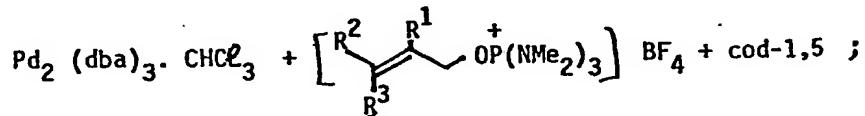
- les complexes allyliques du palladium sont des composés de formule :

15



20 où R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyles (méthyl, éthyl, isopropyl,...) ou aryles (phényl, naphtyl-1,...) et obtenus par la réaction :

25



- dans cette réaction, le ligand cyclooctadiène-1,5 (cod-1,5) peut être remplacé par d'autres diènes non conjugués, tels que le bicyclo (221) heptadiène, le cyclooctatétrène et le contre-anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> peut être également remplacé par d'autres contre-anions non complexes, tels que PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> ;

30 - le complexe allylique du palladium est formé in situ, notamment par réaction des deux précurseurs dans le milieu de la réaction.;

35 - la quantité de phosphine est comprise entre 0,1 et 2 équivalents par équivalent de palladium (0,1 < P/Pd < 2), et de préférence comprise entre 0,5 et 1 ;

- 3 -

- les phosphines sont avantagieusement des trialkylphosphines et plus précisément la tributylphosphine :

PBu<sub>3</sub>, qui industriellement est d'un accès facile ;

5 - la réaction s'effectue à une température comprise entre 50 et 100°C, de préférence au voisinage de 70-85°C, pendant une durée comprise entre 1 à 72 heures, de préférence 5 à 20 heures, et ce en fonction des rendements recherchés.

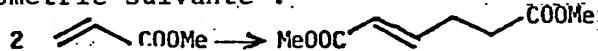
L'emploi comme catalyseur du mélange réactionnel

10 tris(dibenzylidène)-dipalladium et hexafluorophosphate de méthallyloxytris (diméthylamino) phosphonium était déjà connu pour la téломérisation des diènes  $\pm 3$  (voir par exemple brevet français 2 459 075). Rien ne permettait néanmoins de prévoir que ces composés modifiés par l'addition de phosphine, puissent être utilisés avec succès comme catalyseurs de dimérisation, alors que chacun de ces composés pris isolément ne conduit à aucun effet catalytique en dimérisation ou en codimérisation.

La manière dont l'invention peut être réalisée et 20 les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent donnés à titre indicatif et non limitatif.

Exemple 1 : Dimérisation de l'acrylate de méthyle (AM)

Cette réaction de dimérisation correspond à la 25 stoéchiométrie suivante :



Dans un autoclave en acier inoxydable de 300 ml

avec chemisage en verre, muni d'une double chemise pour le chauffage, d'un barreau aimanté pour l'agitation,

30 et préalablement balayé à l'argon, on place :

0,2 millimole (mM) de  $[\text{Pd}(\text{cod}-1,5)]\text{BF}_6$  puis on verse sous agitation 0,2 mM de tributylphosphine PBu<sub>3</sub> en solution dans 11,80 g d'acrylate de méthyle.

On ferme l'autoclave, on agite et on chauffe pendant 35 5 heures à 80°C.

Après refroidissement, on retire les produits non transformés et le mélange réactionnel est alors distillé

- 4 -

sous vide statique ( $10^{-1}$  torr) pour éliminer les traces de catalyseur.

Les produits de la réaction sont ensuite analysés en chromatographie en phase vapeur (appareil Intersmat

5 IGC 120 FL ; colonne 1/8" x 1,5 m de 10 % d'huile de silicone SE30 sur un support à base de terre à diatomées chromosorb PAW 80/100 et programmation 70° - 250°C à raison de 10°C/mn et un débit d'azote de 1,2 l/h ou colonne 1/8" x 2 m de 10 % de cire carbowax 20 M sur 10 terre à diatomées PAW 80/100 et température de 150°C et un débit d'azote de un litre par heure).

La conversion de l'acrylate de méthyle est de 22,7%. La sélectivité en  $\Delta-1$  dihydromuconate de méthyle est de 81,9 %, soit un rendement en dimère de 18,6 %.

15 Exemples 2 à 7.:

On répète l'exemple 1 en faisant varier la quantité de ligand additionnel ( $PBu_3$ ) et la durée de la réaction. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau I annexé.

20 Ce tableau montre qu'en l'absence de phosphine ( $PBu_3$ ) (exemple 7), comme en présence d'un excès de ce produit (ex. 3 dans lequel le rapport molaire  $PBu_3/Pd$  est égal à deux), on n'observe aucune réaction.

Exemples 8 et 9 :

25 On répète l'exemple 2 en remplaçant  $PBu_3$  par :  
 - la triphénylphosphine : ex. 8,  
 - le triphénylphosphite : ex. 9.

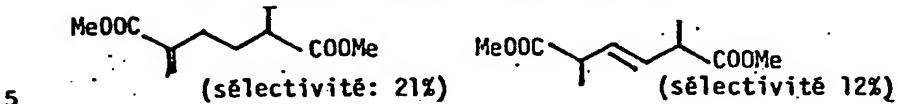
Le taux de conversion de l'acrylate de méthyle passe respectivement à 9 % (exemple 8) et à 4,4 % (exemple 9). La sélectivité en dimère tombe à 74 % (exemple 8) et à 56,8 % (exemple 9). Ces deux exemples montrent bien que d'autres phosphines donnent des résultats ; néanmoins, l'emploi de la tributylphosphine est préféré.

35 Exemple 10 :

On répète l'exemple 2 en remplaçant l'acrylate de méthyle par le méthacrylate de méthyle.

- 5 -

Le taux de conversion du méthacrylate de méthyle est de 12 %. Deux dimères sont formés :



Exemples 11 et 12 : codimérisation

En opérant comme à l'exemple 1, on cherche à codimériser l'acrylate de méthyle avec le butadiène (bd) selon la réaction :



et ce, en présence de  $\text{PBu}_3$ , à raison de 0,5 mM pour 0,5 mM de complexe du palladium à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5 heures et avec un rapport de :

15      - 222 mM de bd et 314 mM d'AM (ex. 11),  
 - 388 mM de bd et 314 mM d'AM (ex. 12).

On obtient respectivement :

11 et de 46,9 % à l'exemple 12;  
 - un taux de conversion de l'AM de 52 % à l'exemple 11 et de 74 % à l'exemple 11 et de 46,9 % à l'exemple 12;  
 - un rendement en codimère de 57 % par rapport au butadiène à l'exemple 11 et de 47 % à l'exemple 12.

Ainsi, un défaut de butadiène (ex.11) par rapport à l'AM assure une meilleure conversion du mélange.

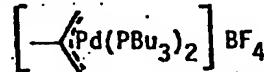
25      Exemple 13 :

On répète l'exemple 11 avec un excès de butadiène (379 mM pour 162 mM d'AM).

On obtient seulement un mélange de dimères du butadiène.

30      Exemple 14 :

On répète l'exemple 11 en substituant  $\text{PBu}_3$  par le complexe allylique



35      à raison de 0,5 mM de ce complexe pour 0,5 mM de complexe de palladium précurseur.

On obtient un taux de conversion en butadiène de

- 6 -

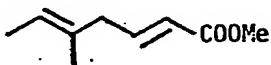
92 % et en AM de 65 %. Le rendement en codimère est de 75,6 % par rapport au butadiène.

Exemple 15 :

On répète l'exemple 11 en remplaçant le butadiène 5 par le méthyl-2 butadiène. La quantité de méthyl-2 butadiène utilisée est de 290 mM, celle d'AM de 320 mM.

Le taux de conversion du méthyl-2 butadiène est de 100 %, celui de l'AM de 91 %. Le rendement en codimère qui répond à la structure :

10

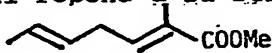


est de 63 % par rapport au méthyl-2 butadiène..

Exemple 16 :

On répète l'exemple 11 en remplaçant l'acrylate de 15 méthyle par le méthacrylate de méthyle. La quantité de bd utilisée est de 250 mM ; celle de méthacrylate de méthyle est de 300 mM.

Le taux de conversion du butadiène est de 27 % ; celui du méthacrylate de méthyle est de 23 %. Le rendement en codimère qui répond à la structure :



est de 4 % par rapport au bd.

Les produits obtenus (dimères, codimères) peuvent être utilisés avec succès dans la fabrication de grands 25 intermédiaires chimiques.

Les dimères (par exemple le dihydromuconate de méthyle) obtenus peuvent, par hydrogénéation, conduire par exemple à l'adipate de méthyle, produit intermédiaire pour la fabrication du polyamide 6.6.

30 Les codimères (par exemple l'heptadiénoate de méthyle) peuvent être employés tels quels ou après hydrogénéation pour la préparation, par exemple, de l'acide heptanoïque et/ou de ses esters, sans avoir à mettre en oeuvre la réaction traditionnelle d'hydroformylation ou de carboxylation de l'hexène-1.

**2524341**

- 7 -

TABLEAU I

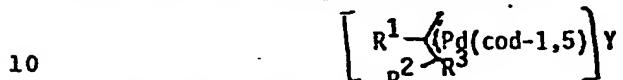
| Ex n° | PBu <sub>3</sub> | AM en g | Temps en heures | Conversion de AM en % | Rendement en dimère en % | Sélectivité en % |
|-------|------------------|---------|-----------------|-----------------------|--------------------------|------------------|
| 1     | 0,2              | 11,80   | 5               | 22,7                  | 18,6                     | 81,9             |
| 2     | 0,2              | 12,09   | 20              | 48,2                  | 42,8                     | 88,8             |
| 3     | 0,4              | 10,90   | 5               | traces                | traces                   | traces           |
| 4     | 0,1              | 11,03   | 5               | 26,3                  | 25,4                     | 95,9             |
| 5     | 0,1              | 10,80   | 20              | 57,9                  | 53,3                     | 92,0             |
| 6     | 0,2              | 11,50   | 67              | 49,9                  | 46,1                     | 92,4             |
| 7     | 0,0              | 10,53   | 20              | 0                     | 0                        | 0                |

- 8 -

REVENDICATIONS

1/ Catalyseur de dimérisation et/ou de codimérisation de dérivés acryliques, caractérisé en ce qu'il est constitué par un complexe allylique cationique de palladium modifié par l'adjonction de phosphine.

5 2/ Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe allylique cationique de palladium est un composé de formule :



10 où  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  = H, alkyl ; aryl et Y =  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SbF_6^-$ .

15 3/ Catalyseur selon revendication 1, caractérisé en ce que le complexe allylique cationique de palladium est formé *in situ* par réaction de deux précurseurs dans le milieu de réaction.

20 4/ Catalyseur selon revendication 3, caractérisé en ce que le complexe allylique cationique est formé *in situ* par réaction du tris (dibenzylidène acétone) di palladium sur l'hexafluorophosphate de méthallyloxy-tris (diméthylamino) phosphonium.

25 5/ Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la quantité de phosphine est comprise entre 0,5 et 1 équivalent par équivalent de composé de palladium.

30 6/ Catalyseur selon revendication 5, caractérisé en ce que la quantité de phosphine est comprise entre 0,5 et 1 équivalent par équivalent de composé de palladium.

35 7/ Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les phosphines sont des trialkylphosphines.

8/ Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la phosphine est la tributylphosphine.

9/ Procédé de dimérisation et/ou de codimérisation des dérivés acryliques caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme catalyseur un complexe allylique

- 9 -

cationique de palladium modifié par l'adjonction de phosphine selon l'une des revendications 1 à 8, et dans lequel la réaction s'effectue à une température comprise entre 50 et 100°C pendant une durée comprise  
5 entre 1 et 72 heures.

10/ Procédé de codimérisation selon revendication 9 en ce que les dérivés acryliques sont couplés avec des hydrocarbures insaturés.